

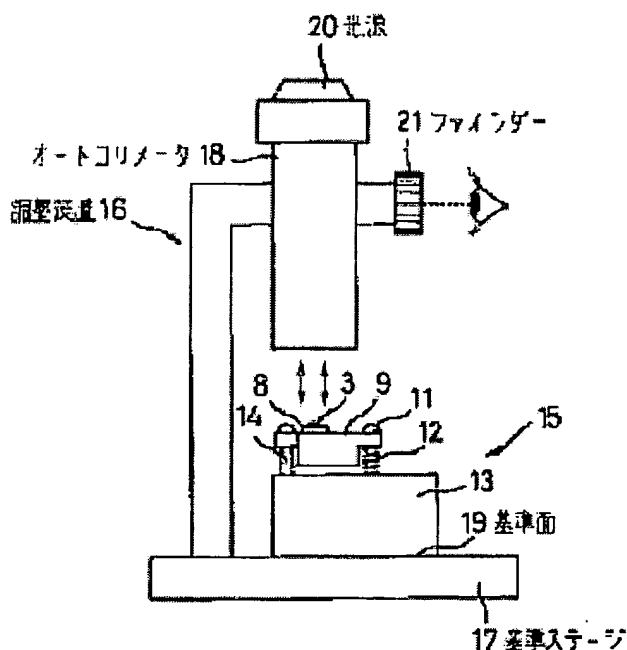
JP 60-59172

Patent number: JP6059172
Publication date: 1994-03-04
Inventor: SOFUE MASAOKI; others: 04
Applicant: RICOH CO LTD
Classification:
- international: G02B7/02; B24B13/00; G11B7/08; G11B7/135; G11B7/22
- european:
Application number: JP19920209097 19920805
Priority number(s):

Abstract of JP6059172

PURPOSE: To facilitate the adjustment of inclination by providing a reflection plane perpendicular to an optical axis and detecting inclination in the reflection plane optically.

CONSTITUTION: The plane 8 perpendicular to the optical axis 7 is formed on an outer peripheral part in the surface of an objective lens 3 at a side opposite to an information recording medium 5. The reflection plane 8 is made to be the reflection plane by optically grinding a part of the objective lens 3 or attaching a reflection member to the outer peripheral part of the objective lens 3. Then, an optical pickup 15 is loaded on a reference stage 17 making the bottom surface of the casing 13 of the optical pickup 15 downward and at this time, the bottom surface of the casing 13 becomes a reference surface 19 for the optical pickup 15 and the inclination in the objective lens 3 is adjusted regarding the reference surface 19 as a reference. Then, a beam from a light source 20 irradiates the plane 8 and a reflected beam from the plane 8 is observed by a finder 21. By making the reflected image coincide with a measure in a center with the operation of an inclination adjusting screw 11, the inclination in the objective lens 3 is adjusted.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-59172

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月5日

D 06 M 10/00
D 01 F 6/04

7199-4L
6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 架橋ポリエチレン繊維

⑯ 特 願 昭58-167170

⑰ 出 願 昭58(1983)9月9日

⑱ 発 明 者 太 田 利 彦 大津市堅田1丁目2番39号

⑲ 発 明 者 岡 田 富 士 男 滋賀県滋賀郡志賀町小野湖青2丁目21番地4

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

架橋ポリエチレン繊維

2. 特許請求の範囲

平均分子量 M_v が 4×10^4 以上のポリエチレンを紡糸し、そして延伸して得られる繊維にさらに放射線照射による架橋処理をして得られる架橋ポリエチレン繊維。

3. 発明の詳細な説明

本発明は架橋ポリエチレン繊維に関するものである。更に詳しくは、高強度および高弾性率を有し、かつ耐熱性および寸法安定性に優れた架橋ポリエチレン繊維に関するものである。

ポリエチレン繊維は工業資材として多くのすぐれた性質を有する。すなわち軽くて強度的性質が良好で耐酸、耐アルカリ性にすぐれ比較的安価である。しかし耐熱性はかなり劣る。そこで、さらに強度的性質が改善されて高強度および高弾性率を有しかつ耐熱性および寸法安定性が向上すればその用途や使用範囲が著しく拡がることが考えら

れる。

従来ポリエチレンの溶解物を紡糸して得られる繊維にさらに放射線を照射して架橋処理をおこなうことが知られている。また同じくポリエチレンの溶解物を紡糸して得られる繊維に放射線照射によりアクリル酸をグラフト重合させることが知られており、それぞれ耐熱性が向上するとされている。しかしながらこれらの方法を用いても繊維の強度的性質および耐熱性等が多くの用途においてなお充分ではない。

本発明者らはそのような状況を考えて高強度、高弾性率を有しかつ耐熱性および寸法安定性に優れたポリエチレン繊維について研究した結果、充分に高い分子量を有するポリエチレンを紡糸し、そして延伸して得られる繊維に放射線を照射して架橋し繊維を構成する分子間に強固な一次結合を形成させることにより高強度および高弾性率と耐熱性および寸法安定性を共にそなえたポリエチレン繊維を製造し得ることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の目的は上述のような新しい有用な特性を有する材料を提供することにある。本発明は重量平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンを紡糸し、そして延伸して得られる繊維にさらに放射線を照射して架橋処理をして得られる架橋ポリエチレン繊維に関するものである。

本発明に使用されるポリエチレンは線状のポリエチレンであり、 4×10^5 以上、好ましくは 1×10^6 以上の重量平均分子量を有するものである。本発明において上記ポリエチレンを紡糸し、そして延伸して得られる繊維が高い強度と高い弾性率を有することが重要であり、すくなくとも 20 g/d 、特に 30 g/d 以上の強度と、すくなくとも 400 g/d 、特に 1000 g/d 以上の弾性率とを有することが好ましい。平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンの溶融粘度は極めて高いので、従来の溶融紡糸法で紡糸することはほとんど不可能である。平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンを紡糸し、そして延伸して上記のような高い強度と高い弾性率を有する繊維を得るには、例えば特開昭 58-

107506 号公報あるいは、特開昭 58-5228 号公報に記載の方法を用いることが出来る。しかし本発明において、それを得る方法は上記の方法だけに限定されない。本発明においては特に、平均分子量 M_v が 4×10^5 以上、好ましくは 1×10^6 以上のポリエチレンの溶液を紡糸し、冷却して得られるゲル状の繊維を 10 倍以上、特に 20 倍以上延伸することが好ましい。本発明において上記の繊維を得る方法は上記方法だけに限られるわけではない。

本発明において照射のための放射線としては電子線加速器よりの電子線、 γ 線および x 線などの電離性放射線が使用される。線量率、照射温度および照射線量は照射された繊維が必要だけの架橋を形成し、しかも放電破壊などの劣化を生じないような範囲の値でなければならない。好ましい線量率、照射温度および照射線量はそれぞれ繊維の特性例えばポリマーの分子量、異種結合の存在、添加物、結晶化の状態、あるいは形態などにより異なるので目的の強度的性質と耐熱性が得られるよう試行して定める。

本発明において放射線照射による放電破壊を防ぐため、あるいは放射線照射による架橋を助けるために照射される繊維にそのような作用を有する別の成分を添加しておくことが出来る。そのような作用を有する成分については例えば特公昭 52-31257 号公報に記載のジプロピルマレートおよび各種の老化防止剤などがある。そのような作用を有する成分は紡糸液であるポリエチレン溶液に添加するのが好都合であるが、紡糸以後の工程で含浸させることも可能である。繊維への放射線の照射は繊維を 10 倍以上十分に延伸してからおこなうのが好ましいが、繊維へ放射線を照射して後さらに延伸することも可能である。

本発明の架橋ポリエチレン繊維は高い強度と高弾性率とを有し、かつ耐熱性と寸法安定性に優れている。その為高い強度と高い弾性率と同時に耐熱性と寸法安定性が重要な各種材料の補強材用途などに使用することが出来る。一方従来のポリエチレン繊維および架橋ポリエチレン繊維はこのような用途では充分使用することが出来なかった。

本発明においてはポリエチレンの平均分子量が特別に高いことが、放射線による架橋の効果をより有効にしているものと考えられる。

本発明の効果をあらわす強度、弾性率、耐熱性および寸法安定性は次の方法で測定される。

強度： JISL 1013 (1981) の定速伸長法による。

弾性率： JISL 1013 (1981) の初期引張抵抗測定法による。

温度 100℃における引張強さおよび引張伸び率：
雰囲気温度 100℃でその他の条件は JIS 1013 (1981) の定速法に準じておこなう。

残留伸び率：

定速伸長形引張試験機を用い、つかみ間隔 20mm で試料をつかみ、毎分 1mm の伸長速度で荷重が 1.5 g/d に達するまで伸長し、ただちに同じ速度でもとのつかみ間隔までもどす。続いて再び伸長し、同様の操作を繰返し、自動記録チャートから

残留伸びを読みとる。残留伸び読みとりはJISL 1013 (1981)の方法に準じておこす。

平均分子量 M_v :

ASTM D 2857 により130.5℃のデカリン溶液の粘度を測定して固有粘度 $[\eta]$ を求めた後、 $[\eta]$ を次式に代入して平均分子量 M_v を算出する。

$$M_v = 3.64 \times 10^4 \times [\eta]^{1.11}$$

実施例 1

平均分子量 M_v が 2×10^5 のポリエチレン 2 重量多含有するデカリン溶液を180℃で紡糸口金から空気中へ押し出してデカリンを含有した状態で固化した繊維を巻取った。巻取速度は5 m/分であった。

巻取ったフィラメントをまず70℃の熱板に接し、ながら4.5倍延伸し、続いて180℃の熱板に接しながら4.0倍延伸して330デニール/72フィラメント(密度:0.985 g/cm³)の延伸繊維を得た。

続いて、延伸繊維に加速器からの電子線を10

Mrad 照射した。電子線の加速エネルギーは1.5 MeV、線量率は0.2 Mrad/secであった。架橋処理をした繊維と架橋処理前の延伸繊維の性質を第1表および第1図に示す。

比較例 1

平均分子量 9×10^4 のポリエチレンから溶融紡糸法で製造されたポリエチレン繊維(330デニール、密度0.982 g/cm³、強度8 g/d、伸度6%、弾性率50 g/d)に実施例1と同じ条件で架橋処理をした。

架橋処理をした繊維の性質を上記実施例と共に第1表および第1図に示す。

実施例 2

平均分子量 M_v が 1×10^5 のポリエチレン 3 重量多含有する流動パラフィンの溶液を150℃で紡糸口金から空気中へ押し出して流動パラフィンを含有した状態で固化した繊維を巻取った。巻取速度は8 m/分であった。

巻取ったフィラメントをメタノールで洗浄してから150℃の加熱空気槽を通して31倍延伸した。得られた延伸糸は75デニール/15フィラメントで

あった。続いて延伸繊維に加速器からの電子線を8 Mrad 照射した。架橋処理した繊維の性質を第1表に示す。

第 1 表

	本 発 明		比 較 例	
	実施例1の架橋繊維	実施例2の架橋繊維	比較例1の架橋処理前	比較例1の架橋繊維
20℃における強度 (g/d)	40	37	38	8
伸 度 (%)	3	3	5	4
弾性率 (g/d)	1,500	1,200	1,800	70
100℃における強度 (g/d)	38	35	22	8
弾性率 (g/d)	1,400	1,200	800	180
20℃における残留伸び測定1回目 (%)	0.15	0.16	0.25	破断して測定不能
2回目 (%)	0.16	0.17	0.28	
3回目 (%)	0.16	0.17	0.30	
4回目 (%)	0.16	0.17	0.31	
5回目 (%)	0.16	0.17	0.32	

第1表から明らかなように本発明の架橋繊維は高強度、高弾性率を示し、特に100℃での強度が

20℃での強度と殆んど変わらず、高温での耐熱性が顕著に優れていることがわかる。一方比較例1の従来の架橋繊維は強度、弾性率共に低く、特に100℃での強度が20℃での強度の1/2以下と低く、耐熱性改善効果は本発明の比ではない。

4. 図の簡単な説明

図1は100℃における引張強さおよび伸び率の測定における荷重-伸び曲線であり、横軸は伸び(%)、縦軸は荷重(g/d)を示す。

Aは本発明実施例1の架橋ポリエチレン繊維であり、Bは実施例1の架橋処理前繊維であり、Cは比較例1の架橋ポリエチレン繊維である。

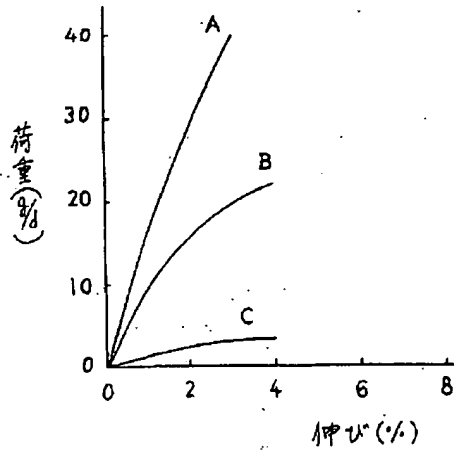
特許出願人 東洋紡績株式会社

昭和59年 7 月 16 日



第 1 図

特許庁長官 志 賀 学 殿



1. 事件の表示

昭和58年特許願第167170号

2. 発明の名称

架橋ポリエチレン繊維

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 茶 谷 周次郎

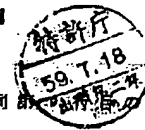


4. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第8行目および同頁「重量」をいずれも削除する。



手 続 補 正 書 (自発)

昭和59年 8 月 1 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第167170号

2. 発明の名称

架橋ポリエチレン繊維

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 茶 谷 周次郎



4. 補正の対象

願書及び明細書の「発明の名称」、願書の「特許請求の範囲に記載された発明の数」、明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細を説明」の各欄

5. 補正の内容

- (1) 願書及び明細書第1頁第8行目の「発明の名称」を、「架橋ポリエチレン繊維およびその製造方法」に訂正する。
- (2) 願書に「特許請求の範囲に記載された発明の数」の欄を設けて、発明の数を「8」とする。
- (3) 明細書第1頁の特許請求の範囲を、別紙のとおりに全文訂正する。
- (4) 明細書第1頁第10行目の「繊維に関する」を「繊維およびその製造方法に関する」に訂正する。
- (5) 明細書第1頁第18行目の「繊維に関する」を「繊維およびその製造方法に関する」に訂正する。
- (6) 明細書第2頁第18～19行目の「得られる繊維に放射して架橋し」を「得られる繊維であつて、かつ該ポリエチレン繊維の延伸前、延伸中又は延伸後の少なくとも一つの段階で放射線照射による架橋処理を施し」に訂正する。



(7) 明細書第8頁第3～4行目の「平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンを紡糸し、そして延伸して得られる繊維にさらに放射線を照射架橋処理をして得られる架橋ポリエチレン繊維」を「平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンを紡糸し、そして延伸して得られるポリエチレン繊維であつて、かつ該ポリエチレン繊維は、延伸前、延伸中又は延伸後の少なくとも一つの段階で放射線照射による架橋処理が施されていることを特徴とする架橋ポリエチレン繊維、および平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンを溶液紡糸して得られるゲル繊維を延伸して高強度、高弾性率ポリエチレン繊維を製造する方法において、該ゲル繊維を延伸前、延伸中、又は延伸後の少なくとも一つの段階で放射線照射により架橋処理を施すことを特徴とする架橋ポリエチレン繊維の製造方法」に訂正する。

(8) 明細書第8頁第13行目と第14行目との間に次の文を挿入する。
「ここで、特に高分子量のポリエチレンを溶液紡

糸して得られるゲル状繊維の延伸前又は延伸中に放射線を照射した場合、延伸後に照射した場合に較べて、分子鎖切断をあまり生じない低い照射量でクリープ特性がより改良され、放射線照射によるわずかな架橋の働きでより高温での均一な延伸が可能になる。従つて、前記改良効果により、延伸量、糸切れ減少、延伸速度向上、延伸ゾーン長の短縮などのメリットがもたらされる。

本発明でいう架橋ポリエチレン繊維とはフィルムも含まれるものである。」

(9) 明細書第10頁第5行目と第6行目との間に次の文を挿入する。

「実施例5

平均分子量 M_v が 2×10^5 のポリエチレン3.0φの繊維1mmを有する紡糸口から窒素中へ紡糸した。紡糸速度はフィラメント30cm/分を含有するデカリン溶液を150℃の水浴を週し、続いて三塩化エチレンの浴を週してから巻取つた。

この延伸前のフィラメントに対して、窒素雰囲気中で加速器からの電子線を3 Mrad 照射した。

続いて、そのフィラメントを140℃から180℃までの温度勾配を有する熱板に接して40倍延伸した。
得られた延伸フィラメントの強度は86 g/t、弾性率は1,080 g/tであつた。また、その延伸フィラメントのクリープ測定を温度75℃荷重2.5 g/tでおこなつたところ100,000秒後の伸び率が4.5%であつた。

比較例2

実施例5と同条件で紡糸して得られた延伸前のフィラメントに対して、電子線を照射せずに、実施例5と同様に140℃から180℃までの温度勾配を有する熱板に接して延伸しようとしたところ延伸能力が極めて低く糸切れして延伸不可能であつた。

比較例3

実施例5と同条件で紡糸して得られた延伸前のフィラメントに対して電子線を照射せずに、まず120℃の熱板に接して5倍延伸し、続いて140

℃の熱板に接して7倍延伸した。

得られた延伸フィラメントのクリープ測定を温度75℃、荷重2.5 g/tでおこなつたところ、100,000秒後の伸び率は10%であつた。

実施例6

実施例5と同条件で紡糸して得られた延伸前のフィラメントに対して加速器からの電子線を5 Mrad 照射した。

続いてそのフィラメントを実施例5と同条件で延伸して延伸フィラメントを得た。その延伸フィラメントのクリープの測定を温度75℃、荷重2.5 g/tでおこなつたところ100,000秒後の伸び率は2.5%であつた。

実施例7

実施例5と同条件で紡糸して得られた延伸前のフィラメントに対して電子線を照射せず120℃の熱板に接して5倍延伸し、続いて140℃の熱板に接して7倍延伸した。

得られた延伸フィラメントに対して窒素雰囲気中

で加速器からの電子線 3 Mrad を照射した。

照射後のフィラメントのクリープ測定を温度

$\gamma = 10^\circ\text{C}$ 、荷重 2.0 g/A でおこなったところ 100,000

秒後の伸び率は 0% であった。」

特許請求の範囲

1 平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンを紡糸し、そして延伸して得られるポリエチレン繊維であつて、かつ該ポリエチレン繊維は、延伸前、延伸中又は延伸後の少なくとも一つの段階で放射線照射による架橋処理が施されていることを特徴とする架橋ポリエチレン繊維。

2 平均分子量 M_v が 4×10^5 以上のポリエチレンを溶液紡糸して得られるゲル繊維を延伸して高強度、高弾性率ポリエチレン繊維を製造する方法において、該ゲル繊維を延伸前、延伸中、又は延伸後の少なくとも一つの段階で放射線照射により架橋処理を施すことを特徴とする架橋ポリエチレン繊維の製造方法。